

NOUVELLE MÉTHODE DE CRÉATION DE LA LIAISON SILICIUM-CARBONE À PARTIR DE CHLOROSILANES VII. C-SILYLATION D'ESTERS

J. P. PICARD, R. CALAS, J. DUNOGUÈS ET N. DUFFAUT*

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33-Talence (France)

(Reçu le 1 août 1970)

SUMMARY

The trimethylchlorosilane/magnesium/hexamethylphosphoric triamide system reacts with methyl benzoate to lead to an *O*- and *C*-silylated mixed ketal, which under hydrolysis easily gives benzoyltrimethylsilane (new preparative method of this compound), but which in basic media is converted to an unexpected siloxanic isomer.

Under the same conditions trimethylsilyl benzoate gives, after hydrolysis, an α -*C*-disilylated alcohol.

RÉSUMÉ

L'action du système triméthylchlorosilane/magnésium/HMPT sur le benzoate de méthyle conduit à l'obtention d'un acétal mixte *O*- et *C*-silicié. Celui-ci, d'une part, donne facilement le benzoyltriméthylsilane par hydrolyse (ceci constitue une nouvelle méthode de préparation de ce composé), et d'autre part s'isomérisé en milieu basique en un dérivé siloxanique inattendu.

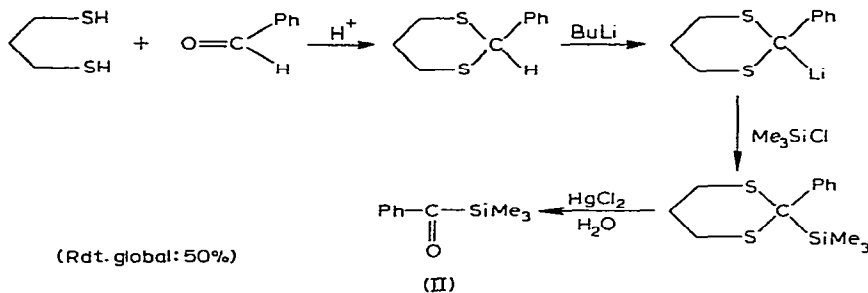
L'action des mêmes réactifs, dans les mêmes conditions, sur le benzoate de triméthylsilyle conduit, après hydrolyse, à un alcool α -*C*-disilicié.

INTRODUCTION

Ce travail constitue l'extension à quelques esters de notre nouvelle méthode de création de la liaison silicium-carbone, déjà appliquée aux cétones aromatiques¹ et par la suite à d'autres fonctions²⁻⁵.

Nous avons rapporté précédemment⁶ nos premiers résultats concernant l'action du couple triméthylchlorosilane/magnésium sur les benzoates de méthyle et de triméthylsilyle au sein de l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Nous avons approfondi ce travail et obtenu les résultats que nous présentons ici.

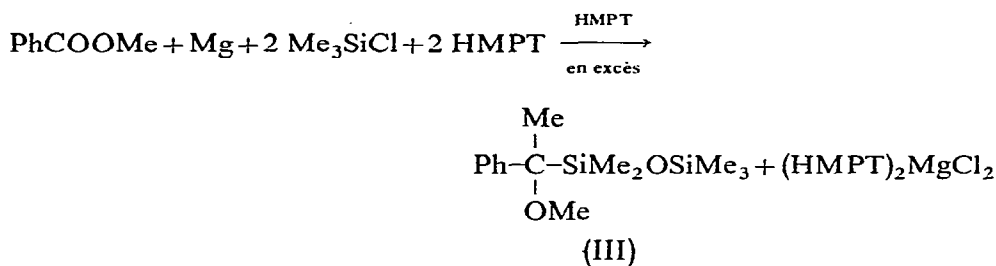
* Avec la collaboration technique de Jacqueline Gerval.



Notre méthode, simple et rapide, donne un bon rendement global (70%).

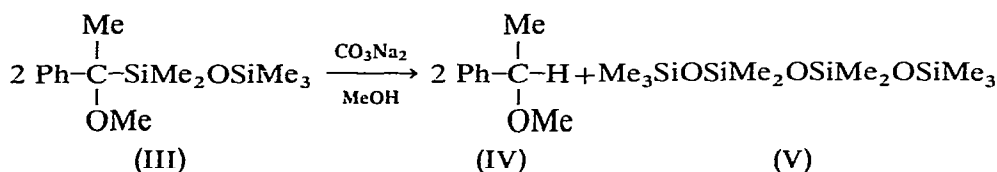
(b). *Excès d'HMPT*

Dans ce cas, nous n'obtenons plus (I), mais un composé isomère, non hydrolysable contrairement à (I). Il s'agit du (phényl-1, méthoxy-1 éthyl)pentaméthyl-disiloxane (III):



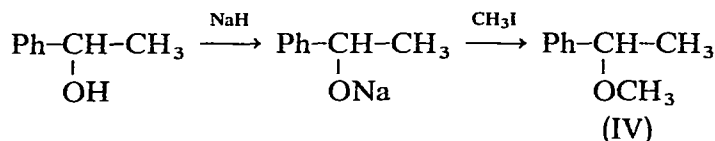
Nous l'avons identifié par étude physicochimique (IR, RMN, spectrographie de masse, analyse centésimale) et par analyse chimique.

A cet effet, nous avons réalisé une scission dans des conditions douces (CO_3Na_2 dans le méthanol au reflux). La réaction paraît pouvoir s'écrire ainsi:



Nous ferons à son sujet, deux remarques:

(i). L'éther (IV) est obtenu avec un rendement quasi-quantitatif (95%); nous l'avons identifié par comparaison à un échantillon préparé par action de l'iodure de méthyle sur le phényl-1 éthanolate de sodium:

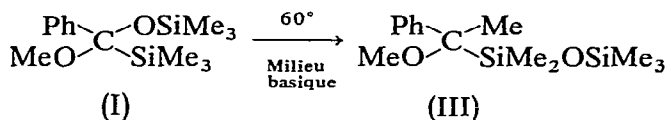


(ii). Le décaméthyltétrasiloxane, (V), est obtenu, dans le meilleur des cas, avec un rendement de 40%, mais la chromatographie en phase vapeur montre qu'il est

accompagné de produits plus lourds et plus légers provenant de sa dégradation.

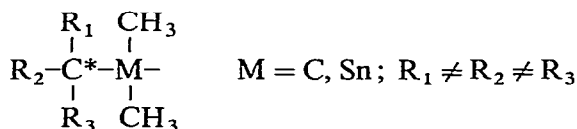
Nous avons vérifié que nous retrouvons ces mêmes produits avec des proportions sensiblement égales en traitant, dans des conditions identiques, un échantillon pur de ce siloxane (V).

Le composé (III) est également obtenu, quantitativement, à partir de (I) en milieu basique (HMPT, pyridine, etc.) à 60°:



Signalons, en outre, que (I), traité par le carbonate de sodium en milieu méthanolique à reflux, conduit à (IV), (V) et aux produits de dégradation basique de (V), comme le fait (III).

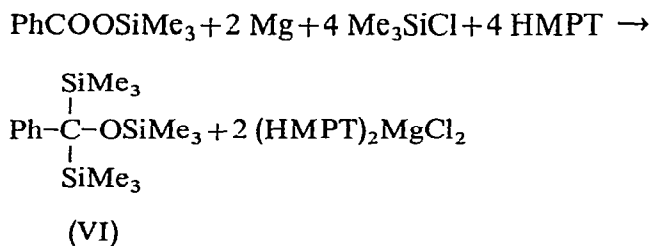
Enfin nous noterons un point intéressant dans le spectre RMN du composé (III). Nous observons deux singulets ($\delta = -0.07$ et $\delta = +0.08$ ppm) dus aux protons des deux groupes méthyle portés par l'atome de silicium lié au carbone benzylique. Nous retrouvons ici une propriété déjà mise en évidence en série carbonée et stannique, en particulier¹³, dans des structures du type :



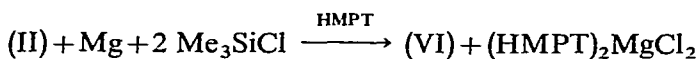
et due à la présence de l'atome de carbone asymétrique.

B. Benzoate de triméthylsilyle

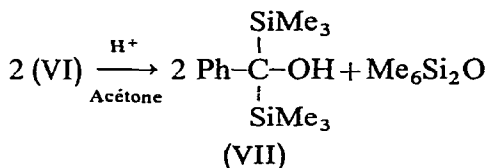
Le benzoate de triméthylsilyle réagit sur le couple triméthylchlorosilane/magnésium au sein de l'HMPT, pour donner le phényl bis(triméthylsilyl)triméthylsiloxyméthane, (VI), avec un bon rendement (69%):



Nous avons également synthétisé (VI) à partir du benzoyltriméthylsilane, (II), à l'aide des mêmes réactifs (Rdt. 73%):

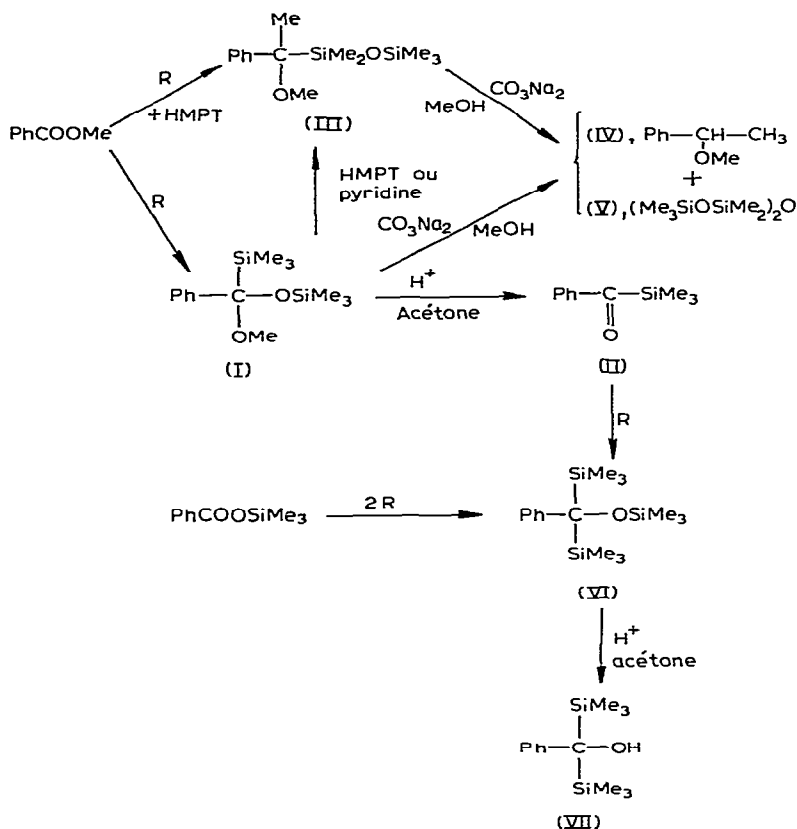


Nous avons obtenu, par hydrolyse en milieu acétonique, l'alcool α -C-disilicié (VII), qui correspond à cet alcoxyasilane (VI):



Cet alcool s'oxyde à l'air, en donnant notamment de l'acide benzoïque.

SCHÉMA DES RÉACTIONS

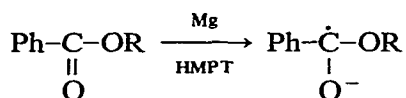


R = magnésium (1 atome-g)/triméthylchlorosilane (2 moles)/HMPT (2 moles)

DISCUSSION

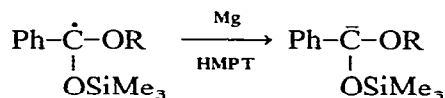
L'obtention du composé (I) à partir du benzoate de méthyle permet de supposer que le système Me₃SiCl/Mg/HMPT réagit sur le carbonyle des esters de la même manière que celle envisagée pour les cétones¹:

(i). Tout d'abord formation, en présence de magnésium et au sein de l'HMPT, d'un anion radical¹⁴:

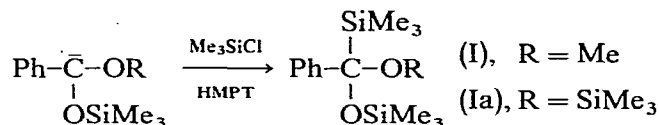


qui fixe un groupe triméthylsilyle du chlorosilane, l'atome de chlore s'éliminant sous forme de chlorure de magnésium.

(ii). Ensuite formation, toujours en présence de magnésium et au sein de l'HMPPT, d'un anion :

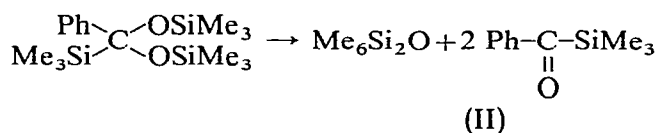


qui réagit à son tour sur le chlorosilane, avec élimination de chlorure de magnésium :



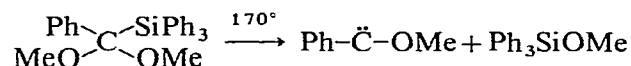
Suivant la nature de R, le composé obtenu est, dans nos conditions opératoires, stable (I) ou non (Ia).

En effet dans ce dernier cas, nous serions en présence du dérivé *O*-disilicé d'un *gem*-diol. Or, nous savons que de tels composés sont généralement instables [sauf dans le cas des structures particulières telles que: (F₃C)₂C(OSiMe₃)₂¹⁵ et >C=C(OSiMe₃)₂¹⁶]. Leur décomposition donne le siloxane et le carbonyle correspondants. C'est pourquoi, nous pensons que (Ia) se décompose dans le milieu en hexaméthylidisiloxane et benzoyltriméthylsilane (II) :

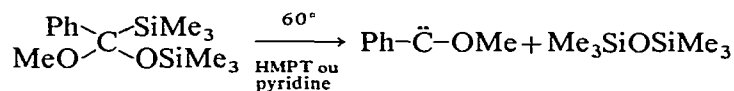


(II) réagirait alors par addition de deux groupes triméthylsilyle au carbonyle pour donner l'alcoxysilane (VI) (*cf.* p. 186).

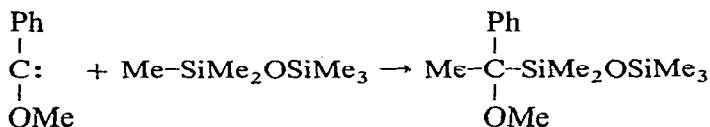
En ce qui concerne l'isomérisation de (I), parmi les mécanismes qui peuvent être envisagés, nous retiendrons, pour le moment, un mécanisme qui ferait intervenir un alcoxycarbène, par analogie avec le comportement de l'acétal diméthylque du benzoyltriphénylsilane. Brook et Dillon⁹, en effet, mettent en évidence la formation transitoire de carbène lors de la thermolyse de ce composé :



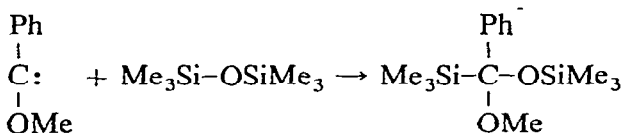
Dans notre cas, nous aurions formation de ce même carbène par perte de siloxane :



D'autre part, nous savons qu'un carbène, tel que Cl $\ddot{\text{C}}$ Cl¹⁷, peut s'insérer dans une liaison Si-C. C'est pourquoi nous pensons que Ph- $\overset{-}{\text{C}}$ -OMe s'insérerait dans une liaison Si-Me du siloxane pour former le produit (III) :



Remarquons que s'il s'insérait dans une liaison Si-O, nous obtiendrions l'acétal (I) de départ:



L'étude expérimentale du mécanisme de cette isomérisation est actuellement en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 qui fonctionne à 60 mégacycles. Le tétrachlorure de carbone est utilisé comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457, le produit étant déposé en film entre deux plaques de chlorure de sodium.

Le spectre de masse du composé (III) a été réalisé à l'aide d'un spectrographe A.E.I., modèle MS 12.

La pureté de nos produits a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant des colonnes d'1 mètre de longueur, garnies d'un remplissage de silicones SE 30 à 25% sur célite.

1. Produit (I), $\text{Ph}(\text{MeO})\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{OSiMe}_3$

Une suspension de 4.8 g (0.2 atome-g) de magnésium en poudre dans 66 g (0.6 mole) de triméthylchlorosilane et 108 g (0.6 mole) d'HMPT est introduite dans un ballon équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant surmonté d'une colonne à chlorure de calcium, et d'une ampoule de coulée. Nous ajoutons goutte à goutte 27.2 g (0.2 mole) de benzoate de méthyle. Une réaction exothermique se produit et maintient le milieu réactionnel à 55-60°. Celui-ci prend une couleur vert clair, tandis que le magnésium disparaît et qu'un solide précipite. Pour terminer la réaction, nous chauffons pendant 2 h à l'aide d'un bain d'huile à 80°.

Nous laissons refroidir et séparons le solide (S) formé. La phase liquide obtenue est lavée à l'eau acidulée, puis à l'eau; la phase organique extraite à l'éther est séchée sur sulfate de sodium. (I) est isolé par distillation: Éb. 83-85°/2 mm; Rdt. 75%. RMN (Fig. 1): $\delta(\text{C-SiMe}_3)$ -0.02 ppm; $\delta(\text{O-SiMe}_3)$ 0.16 ppm, $\delta(\text{O-Me})$ 3.25 ppm et $\delta(\text{Ph})$ 7.24 ppm.

2. $(\text{HMPT})_2\text{MgCl}_2$

Le solide (S) obtenu ci-dessus est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre et séché sous vide. Il se présente sous la forme de petits cristaux blancs. Rdt. 95%; F. 130°. (C, 31.71; H, 8.09; Cl, 15.74; N, 18.59. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{MgN}_6\text{O}_2\text{P}_2$ calc.: C, 31.80; H, 7.95; Cl, 15.70; N, 18.50%). Il est décomposé par l'eau.

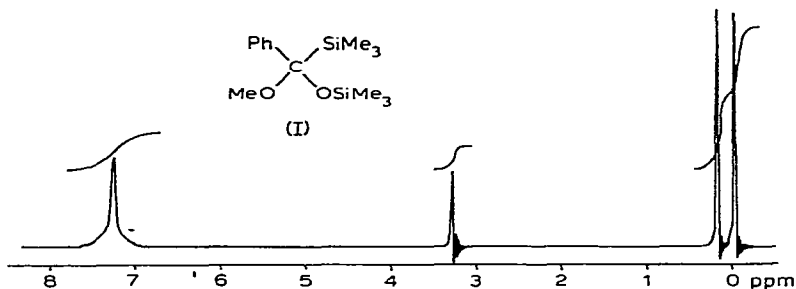


Fig. 1. Spectre RMN du produit (I).

3. Produit (II), PhC(O)SiMe_3

14.2 g (0.05 mole) du produit (I) sont traités par 1 cc d'HCl (2 N) dans 50 cc d'acétone à froid pendant une nuit. Après lavage à l'eau bicarbonatée jusqu'à neutralité, extraction à l'éther et séchage sur sulfate de sodium, nous recueillons par distillation 8 g d'un liquide jaune caractéristique, le benzoyltriméthylsilane (Rdt. 90%); Éb. $84^\circ/2$ mm (lit.¹¹: $42\text{--}44^\circ/0.02$ mm). RMN (Fig. 2): $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0.37 ppm, $\delta(\text{Ph})$ 7–8 ppm. IR (Fig. 3): le spectre est en bon accord avec les valeurs données par Corey et coll.¹².

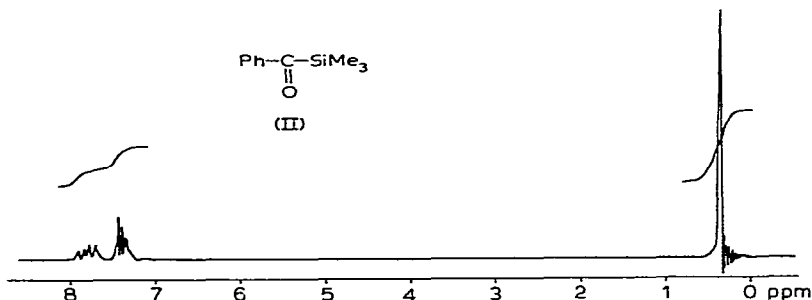


Fig. 2. Spectre RMN du produit (II).

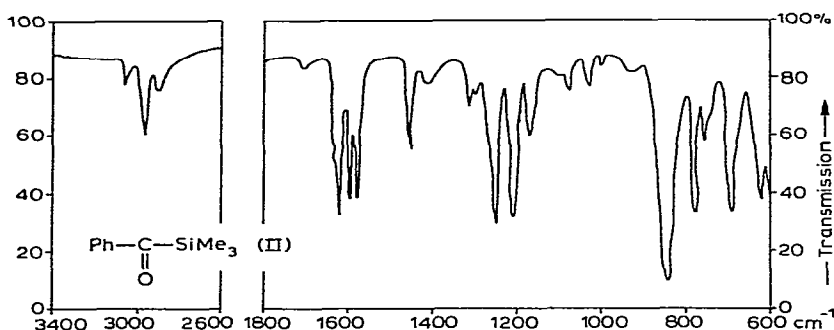


Fig. 3. Spectre IR du produit (II).

4. Produit (III), $\text{Ph}(\text{MeO})\text{C}(\text{Me})\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3$

(a). À partir du benzoate de méthyle. Le processus opératoire est le même qu'en 1, avec les quantités suivantes: benzoate de méthyle 27.2 g (0.2 mole), magnésium en poudre 5 g (0.2 atome-g), triméthylchlorosilane 45 g (0.4 mole), HMPT 100 g. Nous récupérons par distillation 40 g de (III) (Rdt. 71%); Éb. 93–94°/2 mm; n_D^{20} 1.4800; d_4^{20} 0.950. (C, 59.55; H, 9.29; Si, 19.82. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$ calc.: C, 59.51; H, 9.28; Si, 19.88 %.) RMN (Fig. 4): $\delta(\text{Me de SiMe}_2)$ -0.07 et +0.08 ppm, $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0 ppm, $\delta(\text{C-Me})$ 1.55 ppm, $\delta(\text{O-Me})$ 3.58 ppm et $\delta(\text{Ph})$ 7.16 ppm. IR (Fig. 5): 2820 cm^{-1} (-OMe). La spectrographie de masse indique une masse moléculaire de 282 (calc. 282.5).

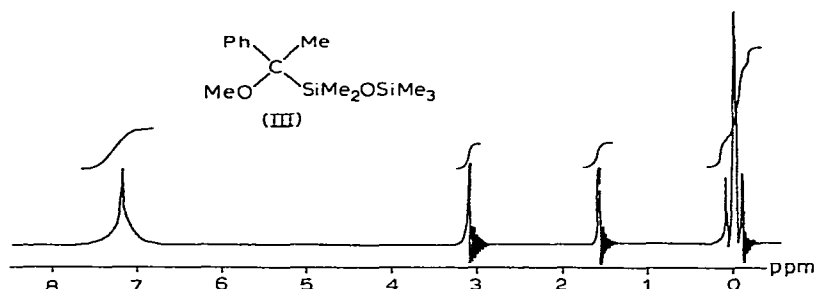


Fig. 4. Spectre RMN du produit (III).

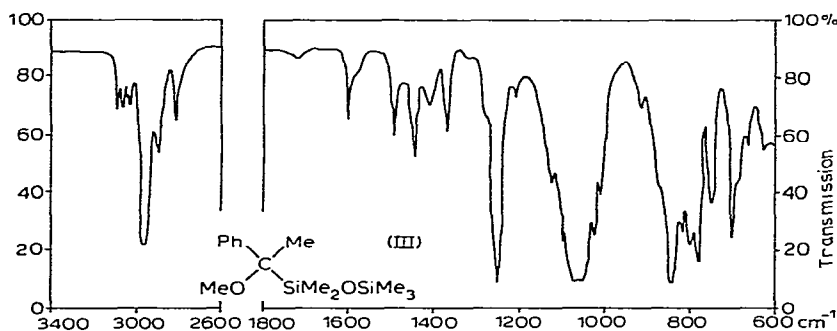


Fig. 5. Spectre IR du produit (III).

(b). À partir de (I). 7 g (0.025 mole) de (I) sont mis en solution dans 20 cc d'HMPT (ou de pyridine) et chauffés 4 h à 60°. Ensuite nous lavons à l'eau chlorhydrique puis à l'eau et extrayons à l'éther; la phase organique obtenue est séchée sur sulfate de sodium. Nous récupérons par distillation 5.5 g de (III) (Rdt. 78%).

5. Scission du produit (III)

Un mélange de produit (III) (7 g, 0.025 mole), de carbonate de sodium (2 g) et de méthanol (50 cc) est chauffé à reflux pendant 6 h.

Nous neutralisons avec une solution diluée de méthanol chlorhydrique, chassons le méthanol, lavons à l'eau et extrayons à l'éther la phase organique. Une chromatographie en phase gazeuse (silicone SE 30 à 25% sur célite; colonnes de 1 m;

gaz vecteur hélium; 150°) effectuée sur cette phase organique indique la présence de l'éther (IV) (Rdt. 95%), de décaméthyltétrasiloxane* (V) (Rdt. 40%) et de nombreux autres produits provenant de la dégradation basique de ce dernier comme le montre l'essai effectué sur ce siloxane dans des conditions opératoires identiques: 2.72 g (0.02 mole) de (IV) et 3.10 g (0.01 mole) de (V) sont introduits dans un ballon avec 1 g de CO_3Na_2 et 25 cc de méthanol et chauffés à reflux pendant 6 h; le chromatogramme est identique. Toutefois, une chromatographie en phase gazeuse (mêmes conditions) effectuée sur une prise d'essai faite après 1 h de chauffage indique la présence en quantités faibles, mais égales, de l'éther (IV) et du tétrasiloxane (V).

6. Synthèse du méthoxy-1 phényl-1 éthane (IV)

15 g (0.125 mole) de phényl-1 éthanol sont versés, goutte à goutte, sur 3.6 g (0.15 mole) d'hydruure de sodium (en suspension dans l'huile de paraffine à 50% en poids), sous agitation; le mélange est chauffé 1 h au bain-marie.

Ensuite, nous ajoutons 21 g (0.155 mole) d'iodure de méthyle, peu à peu en agitant, et chauffons au bain-marie 1 h.

Après filtration de l'iodure de sodium formé, nous obtenons 15 g de (IV), liquide d'odeur caractéristique (Rdt. 88%); Éb. 168°/760 mm; n_D^{20} 1.4917 (lit.¹⁸: Éb. 86–87°/25 mm).

7. Produit (VI), $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{COSiMe}_3$

(a). *À partir du benzoate de triméthylsilyle.* Le processus opératoire est identique à celui utilisé dans le cas du benzoate de méthyle. Les quantités des produits utilisés sont les suivantes: benzoate de triméthylsilyle 19.5 g (0.1 mole), magnésium en poudre 4.8 g (0.2 atome-g), triméthylchlorosilane 66 g (0.6 mole) et HMPT 108 g (0.6 mole). Nous isolons par distillation 22.4 g de (VI) (Rdt. 69%), Éb. 160–165°/26 mm; n_D^{20} 1.5050; d_4^{20} 1.022; RMN (Fig. 6): $\delta(\text{C}-\text{SiMe}_3)$ 0.05 ppm; $\delta(\text{O}-\text{SiMe}_3)$ 0.23 ppm; $\delta(\text{Ph})$ 7.15 ppm.

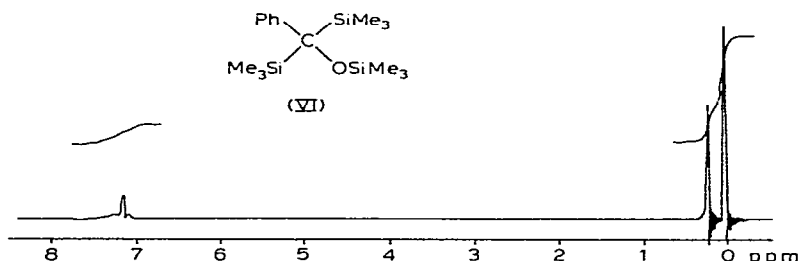


Fig. 6. Spectre RMN du produit (VI).

(b). *À partir du benzoyltriméthylsilane (II).* Les quantités des produits utilisés sont les suivantes: benzoyltriméthylsilane 17.8 g (0.1 mole), magnésium en poudre 2.5 g (0.1 atome-g), triméthylchlorosilane 22 g (0.2 mole) et HMPT 50 g. Le processus opératoire est le même que précédemment. Nous recueillons 23.6 g de (VI) (Rdt. 73%); Éb. 160–165°/25 mm; n_D^{20} 1.5048; d_4^{20} 1.019. (C, 59.09; H, 9.95. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{OSi}_3$ calc.:

* Échantillon de référence gracieusement fourni par la Société Rhône-Poulenc (France).

C, 59.25; H, 9.88%.) Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux de l'échantillon précédent.

8. *Produit (VII), Ph(Me₃Si)₂COH*

16.2 g (0.05 mole) de (VI) sont traités à froid pendant 24 h par 50 cc d'acétone additionnée d'acide chlorhydrique concentré.

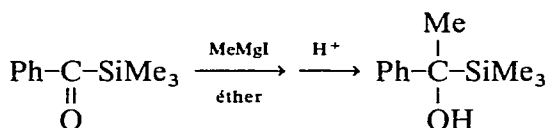
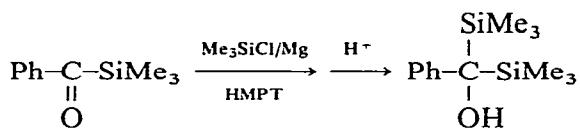
Par distillation en atmosphère inerte, nous isolons 7.5 g d'alcool (VII) (Rdt. 60%); Éb. 95–96°/1.5 mm. (C, 61.80; H, 9.41; Si, 22.44. C₁₃H₂₄OSi₂ calc.: C, 61.90; H, 9.52; Si, 22.22%.)

CONCLUSIONS

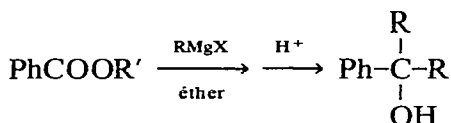
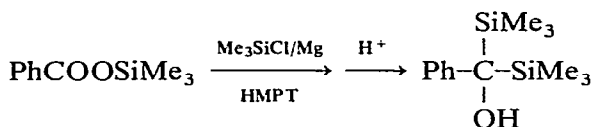
De ce travail, nous dégagerons les points suivants:

- (i). Méthode nouvelle de synthèse du benzoyltriméthylsilane, que nous proposons d'appliquer à celle d'autres acylsilanes.
- (ii). Obtention pour la première fois d'un acétal *O*-alkylé *O*- et *C*-silicié.
- (iii). Obtention inattendue d'un siloxane par isomérisation de cet acétal.
- (iv). Préparation du premier alcool α -*C*-disilicié.

Nous remarquerons que l'action du système chlorosilane/magnésium/HMPT sur le benzoyltriméthylsilane conduit à un résultat comparable à celui obtenu avec un réactif de Grignard¹¹, puisqu'il permet la synthèse de l'homologue silicié de l'alcool tertiaire:



De même avec les esters siliciés:



De plus, dans le cas du benzoate de méthyle, si finalement nous arrivons également au carbinol, nous mettons en évidence tous les composés intermédiaires

de la réaction (ester \rightarrow acétal mixte \rightarrow cétone \rightarrow alcool).

Le système chlorosilane/magnésium/HMPT se révèle donc d'un grand intérêt dans le domaine de la synthèse en chimie organosilicique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. CALAS, C. BIRAN, J. DUNOGUÈS ET N. DUFFAUT, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 269 (1969) 412.
 - 2 J. DUNOGUÈS, R. CALAS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P20.
 - 3 C. BIRAN, R. CALAS, J. DUNOGUÈS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 557.
 - 4 R. CALAS ET J. DUNOGUÈS, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 270 (1970) 855.
 - 5 J. DUNOGUÈS, R. CALAS, C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C50.
 - 6 R. CALAS, J. P. PICARD, J. DUNOGUÈS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) P33.
 - 7 M. F. SHOSTAKOVSKII, K. A. ANDRIANOV, I. A. SHIKHIEV ET D. A. KOCHKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 93 (1953) 681.
 - 8 I. A. SHIKHIEV, B. A. GUSEINZADE, S. N. MUSTAFAEV, S. A. RZAEBE ET R. M. MUSTAFAEV, *Brevet URSS* 207912; *Chem. Abstr.*, 69 (1968) 52278r.
 - 9 A. G. BROOK ET P. J. DILLON, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4347.
 - 10 A. G. BROOK, in F. G. A. STONE ET R. WEST (Eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 7, Academic Press, New-York, 1968, p. 95.
 - 11 A. G. BROOK, M. A. QUIGLEY, G. J. D. PEDDLE, N. V. SCHWARTZ ET C. M. WARNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5102.
 - 12 E. J. COREY, D. SEEBACH ET R. FREEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 434.
 - 13 M. GIELEN, M. DE CLERCQ, G. MAYENCE, J. NASIELSKI, J. TOPART ET H. VAN WUYTSWINKEL, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88 (1969) 1337.
 - 14 H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 823.
 - 15 P. H. OGDEN ET G. C. NICHOLSON, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1968) 3553.
 - 16 I. F. LUTSENKO et coll., notamment: T. A. ROUDAKOVA, O. V. DOUDOUKINA, YU. I. BAUKOV ET I. F. LUTSENKO, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 2026.
 - 17 D. SEYFERTH, R. DAMRAUER ET S. S. WASHBURNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1538.
 - 18 E. BERGMANN, *Helv. Chim. Acta*, 20 (1937) 590.
- J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183-194